

⑨ 日本国特許庁 (J P) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-285167

⑫ Int. Cl. 4 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和63年(1988)11月22日
C 04 B 35/49 T-7412-4G
35/00 J-7412-4G
H 01 L 41/18 7131-5F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全 5 頁)

⑭ 発明の名称 圧電磁器組成物

⑮ 特 願 昭62-117022

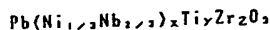
⑯ 出 願 昭62(1987)5月15日

⑰ 発 明 者 酒 井 秀 樹 東京都杉並区久我山1丁目7番41号 岩崎通信機株式会社
内
⑱ 発 明 者 入 田 丈 司 東京都杉並区久我山1丁目7番41号 岩崎通信機株式会社
内
⑲ 出 願 人 岩崎通信機株式会社 東京都杉並区久我山1丁目7番41号
⑳ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外 5 名

明 細 書

1. 発明の名称
圧電磁器組成物
2. 特許請求の範囲

1. 一般式:



で表わされる主成分であって、式中の x 、 y 、 z
で表わした添付図面に示す組成点 A、B、C、D
および E:

	x	y	z
A	0.550	0.300	0.150
B	0.264	0.378	0.358
C	0.305	0.395	0.300
D	0.305	0.420	0.275
E	0.500	0.365	0.135

$$(x + y + z = 1)$$

で囲まれる範囲内の該主成分と、該主成分に対し
て 0.1~0.3 mol% の Ta_2O_5 である副成分とからな

ることを特徴とする圧電磁器組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、圧電セラミックス、より詳しくは
 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x)_y\text{Ti}_z\text{Zr}_{1-y-z}\text{O}_3$ の三成分系圧電磁器組成物
に関するものである。

(従来の技術)

圧電性磁器材料としては従来より各種のものが
知られており、特に P Z T 系 ($\text{Pb}(\text{Zr}-\text{Ti})\text{O}_3$ 系)
磁器の実用化が進んでいる。この P Z T 系磁器は
二成分系圧電材料であり、これよりも電気機械結
合係数、比誘電率や温度特性の組成による選択の
余地が大きくなる三成分系圧電材料が提案され
ている(例えば、高橋、本多、山下: 圧電セラミ
ックス材料、最新ファインセラミックス技術、
(1983)、p.41 [工業調査会] 参照)。そして、特
開昭 61-117158 号公報にて $\text{Pb}(\text{Sb}_{1-x}\text{W}_x)_y\text{Ti}_z\text{O}_3$
系の三成分系圧電磁器組成物が、また、特公昭 47
-47959 号公報にて $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x)_y\text{Ti}_z\text{O}_3$ の三

特開昭63-285167(2)

分系圧電磁器組成物が提案されている。

またさらに、特公昭47-41160号公報にて $Pb(Ni_{1-x}Nb_x)TiZrO_3$ の限定された範囲内において副成分として Ta_2O_5 を0.1~1.0wt%含む三成分系圧電磁器組成物が提案されている。しかしながら、この場合には Ta_2O_5 無添加のときに圧電磁器の特性が低い組成範囲(第1図中の破線で示され、本発明と比べて $Pb(Ni_{1-x}Nb_x)O_3$ 成分が少ない)を主成分としている。また、 Ta_2O_5 添加の圧電磁器においても径方向電気機械結合係数 $(K_r) > 0.335$ 、比誘電率 $(\epsilon_{33}^T/\epsilon_0) > 380$ と規定してピックアップ・マイクロホンには使用できるものの、送受話器・スピーカー等には使用できない磁器も多い。

(本発明が解決しようとする問題点)

本発明は、 $Pb(Ni_{1-x}Nb_x)TiZrO_3$ の三成分系圧電磁器組成物において、径方向電気機械結合係数 K_r および比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ を向上させることを目的としている。

	x	y	z
A	0.550	0.300	0.150
B	0.264	0.378	0.358
C	0.305	0.395	0.300
D	0.305	0.420	0.275
E	0.500	0.365	0.135

$$(x + y + z = 1)$$

で囲まれる範囲内の該主成分と、該主成分に対して0.1~0.3wt%の Ta_2O_5 である副成分とからなる圧電磁器組成物によって達成される。

Ta_2O_5 添加量は、0.1wt%以下では径方向電気機械結合係数 K_r および比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ の向上に効果が無く、一方、0.4wt%以上では K_r および $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ が低下する。

(実施例)

以下、比較例を含む実施例によって、本発明をより詳細に説明する。

圧電磁器の試料を次のようにして製作した。ま

本発明は、また、径方向電気機械結合係数および比誘電率が大きくて感度の良い音響変換素子(例えば、圧電送受話器、圧電ブザー)に適した $Pb(Ni_{1-x}Nb_x)TiZrO_3$ 系圧電磁器組成物を提供することを目的としている。

本発明は、音響変換素子としての使用に適した K_r が0.55以上でかつ $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ が2000以上である特性を有する圧電磁器組成物を提供することをも目的としている。

(問題点を解決するための手段)

上述の目的が、一般式： $Pb(Ni_{1-x}Nb_x)_{1-x}Ti_yZr_zO_3$ で表わされる主成分であって、式中の x, y, z で表わした添付図面に示す組成点A, B, C, D およびE：

ず、出発原料として高純度の酸化鉛 PbO 、酸化ニッケル NiO 、五酸化ニオブ Nb_2O_5 、酸化チタン TiO_2 および酸化ジルコニウム ZrO_2 を所定の配合比(第1表および第2表の主成分組成比)に秤量し、ボールミルにて8~15時間湿式混合し、均一なスラリーとした。このスラリーを乾燥させた後に、800~900℃にて1~3時間仮焼した。仮焼物をボールミルにて粉砕し同時に所定量(第1表および第2表の主成分に対する重量%)の高純度五酸化タンタル Ta_2O_5 を加えて2~10時間湿式混合した。この混合粉にバインダーとして樹脂(例えば、ポリビニルアルコール)を1wt%添加混練し、約 1 ton/cm^2 の圧力で直径14mm、厚さ1mmの円板に加压成形した。そして、成形した円板を1180~1300℃にて1~5時間焼成した。この焼成品に銀ペーストを所定パターンで焼付けして電極を形成し、80~150℃のオイル中で10~20分間、2~5KV/mmの直流電圧を印加して分極処理を行なった。このようにして Ta_2O_5 を含有した(又は含有しない) $Pb(Ni_{1-x}Nb_x)TiZrO_3$ 圧電磁器組成物(試料

特開昭63-285167(3)

No.1~6, 7~38)が製作された。

得られた圧電磁器組成物の径方向電気機械結合係数 K_r 、比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ および誘電損失 $\tan\delta$ を測定して、その結果を第1表および第2表に示す。

第1表

試料 No.	主成分(mol)			Ta_2O_5 (wt%)	K_r	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$\tan\delta$ (%)
	$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	$PbTiO_3$	$PbZrO_3$				
1※	0.360	0.385	0.255	0	0.608	4330	1.50
2	"	"	"	0.1	0.613	4410	1.42
3	"	"	"	0.2	0.622	4550	1.54
4	"	"	"	0.3	0.609	4360	1.75
5※	"	"	"	0.4	0.590	4270	1.94
6※	"	"	"	1.0	0.545	4080	2.30

(※印は本発明範囲外の比較例である。)

第1表では主成分を一定として Ta_2O_5 添加量を変化させた場合であり、 Ta_2O_5 添加によって無添加の場合より K_r および $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ が大きくなり、

0.2wt%程度の添加量が最も好ましいことが分かる。

下記第2表では主成分の組成比を変化させ、 Ta_2O_5 添加量を0.2wt%と一定にした場合であり、試料の組成を第1図の三元図中に示す。また、 Ta_2O_5 無添加の比較試料の結果も第2表中に示す。第2表から主成分がどのような場合においても、 Ta_2O_5 添加によって K_r および $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ が大きくなる事が分かる。そして、第1図中の五角形ABCDEで囲まれた領域においては、圧電送受話器、圧電スピーカー等の音響変換素子としても用いられる好ましい範囲であり、 $K_r \geq 0.55$ かつ $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \geq 2000$ の条件を満足していることが分かる。

第2表

試料 No.	主成分(mol)			Ta_2O_5 (wt%)	K_r	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$\tan\delta$ (%)
	$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	$PbTiO_3$	$PbZrO_3$				
7※	0.55	0.35	0.10	0	0.38	5260	2.03
8※	"	"	"	0.2	0.40	5380	2.15
9※	"	0.30	0.15	0	0.53	5370	2.22
(A) 10	"	"	"	0.2	0.55	5540	2.40
11※	0.53	0.32	"	0	0.56	4900	2.00
12	"	"	"	0.2	0.57	5090	2.02
13※	0.50	0.365	0.135	0	0.53	4120	1.98
(E) 14	"	"	"	0.2	0.55	4350	2.10
15※	"	0.35	0.15	0	0.58	8460	2.22
16	"	"	"	0.2	0.59	6630	2.48
17※	"	0.30	0.20	0	0.50	5190	2.00
18※	"	"	"	0.2	0.53	5260	2.22
19※	0.45	0.35	"	0	0.62	6180	2.44
20	"	"	"	0.2	0.64	6400	2.60
21※	0.40	0.40	"	0	0.51	3090	1.15
22※	"	"	"	0.2	0.53	3270	1.30

第2表(続き)

試料 No.	主成分(mol)			Ta_2O_5 (wt%)	K_r	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$\tan\delta$ (%)
	$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	$PbTiO_3$	$PbZrO_3$				
23※	"	0.365	0.235	0	0.63	4010	2.05
24	"	"	"	0.2	0.64	4170	2.25
25※	"	0.34	0.28	0	0.55	2890	2.50
26	"	"	"	0.2	0.56	3040	2.74
27※	0.40	0.33	0.27	0	0.52	1640	2.80
28※	"	"	"	0.2	0.54	1930	2.98
29※	0.35	0.40	0.25	0	0.56	3130	1.06
30	"	"	"	0.2	0.57	3390	1.30
31※	0.305	0.42	0.275	0	0.54	1950	1.24
(D) 32	"	"	"	0.2	0.55	2110	1.25
33※	"	0.395	0.30	0	0.65	3060	1.50
(C) 34	"	"	"	0.2	0.66	3280	1.50
35※	0.30	0.35	0.35	0	0.49	2210	1.52
36※	"	"	"	0.2	0.50	2330	1.68
37※	0.264	0.378	0.358	0	0.55	1910	1.54
(B) 38	"	"	"	0.2	0.57	2140	1.60

(※印は本発明範囲外の比較例である。)

さらに、音響変換素子の出力音圧を比較するには、共振周波数より十分低いステイフネス領域における出力音圧を測定することも重要である。すなわち、共振周波数より十分低いステイフネス領域における出力音圧が高ければ、音響変換素子として用いた場合に出力音圧が高くなると判断できる。

そこで、従来の圧電磁器組成物(PZT系)を用いた振動板と、本発明による圧電磁器組成物を用いた振動板の出力音圧を測定した結果を第3表(従来品をゼロとした時の出力音圧変化)および第2図に示す。本発明によるセラミック振動板の出力音圧の方が、2.7～3.4 dB(at 300Hz) 高くなり、第2図に示すように従来品より優れている。

第 3 表

(dB)

周波数 (Hz)	ア	イ	ウ	エ	オ	カ	キ	ク	ケ	コ	平均
100	3.4	3.0	3.5	2.8	3.2	3.2	3.4	3.3	2.9	3.0	3.2
300	3.1	2.8	3.4	2.7	3.1	2.9	3.1	3.0	2.7	2.8	3.0
1 K	5.7	4.1	6.1	4.6	5.3	4.4	4.9	5.4	5.0	4.3	5.0
3 K	4.3	3.7	4.4	3.9	3.8	4.1	4.2	4.6	4.0	4.2	4.1
10 K	4.1	2.5	3.8	1.7	1.7	3.1	1.4	2.0	2.2	3.1	2.5

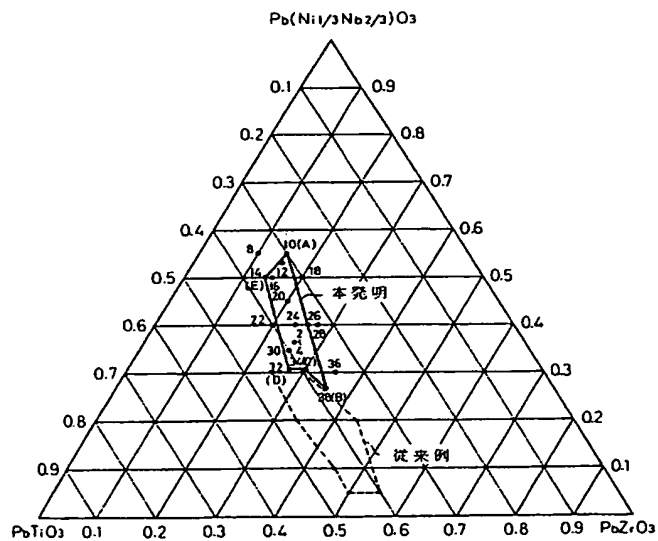
〔発明の効果〕

以上説明したように、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{TiZrO}_3$ で表わされる主成分のうち、第1図の三元図で示した五角形ABCDEの組成範囲内において、仮焼後に Ta_2O_5 を0.1~0.3wt%添加することにより、無添加の磁器よりも高い特性を安定して得ることができ、音響変換素子に適した圧電磁器組成物を供給することができる。

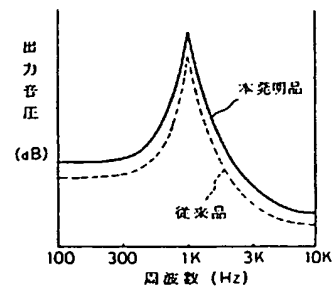
4. 図面の簡単な説明

第1図は、第1表および第2表中の主成分組成を示す $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 三元図である。

第2図は、出力音圧と周波数との関係を本発明に係る圧電磁器組成物および従来の圧電磁器組成物について説明するグラフである。



第1図



第2図

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-285167

(43)Date of publication of application : 22.11.1988

(51)Int.Cl.

C04B 35/49
C04B 35/00
H01L 41/18

(21)Application number : 62-117022

(71)Applicant : IWATSU ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 15.05.1987

(72)Inventor : SAKAI HIDEKI
IRITA TAKESHI

(54) PIEZOELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION

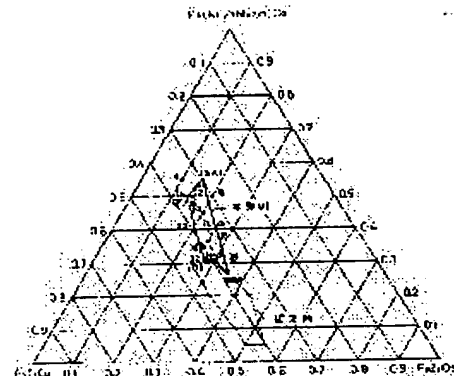
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled composition having large electromechanical bonding coefficient in diameter direction and specific dielectric constant and suitable to sound exchange device having good sensitivity, by adding Ta₂O₅ to three component system of Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})TiZrO₃.

CONSTITUTION: High-purity PbO is subjected to wet blending with NiO, Nb₂O₅, TiO₂ and ZrO₂ and the blend is dried and calcined at 800W900° C for 1W3hr to obtain a calcined product, which is then pulverized and subjected to wet blending by adding high-purity Ta₂O₅ thereto and the blend is dried and burned at 1,180W1,300° C for 1W5hr to provide the piezoelectric porcelain composition consisting of main component expressed by the formula (within the range surrounded by composition points, A, B, C, D and E shown in the attached Figure expressed by x, y and z) and sub component which is 0.1W0.3wt.% Ta₂O₅ based on the main component and having 0.55 electromechanical bonding coefficient in the diameter direction and 2,000 specific dielectric constant.

	x	y	z
A	0.350	0.100	0.150
B	0.264	0.178	0.358
C	0.305	0.395	0.300
D	0.395	0.420	0.275
E	0.500	0.365	0.185

(x + y + z = 1)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office